

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-025424

(43)Date of publication of application : 02.02.1993

(51)Int.Cl. C09D133/08
C08F220/18
C08G 61/08
C08J 7/04
C09D123/08
// C08L 23/18

(21)Application number : 03-179727

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 19.07.1991

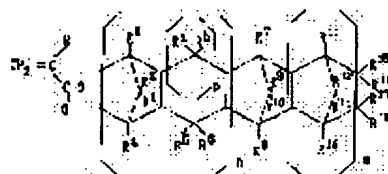
(72)Inventor : KAWAMOTO KEIJI
YATOUMARU TADASHI

(54) COATING RESIN COMPOSITION

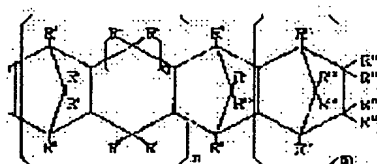
(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the adhesion and appearance of a coating film prepd. from the subject compsn. by incorporating a specific copolymer into the compsn.

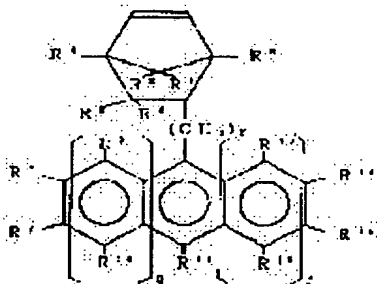
CONSTITUTION: A coating resin compsn. contg. a copolymer consisting of 0.1-95wt.% repeating polycyclic (meth)acrylate units of formula I (wherein (m) is 0 or a positive integer; (n) and (p) are each 0 or 1; R is H or methyl; R1 to R18 are each H, halogen, or a hydrocarbon group provided that R15 to R18 may combine with each other to form a mono- or polycyclic group optionally having a double bond and that R15 may combine with R16 and R17 with R18 both to form an alkylidene group; and when (p) is 1, then Ra and Rb are each H or a hydrocarbon group), 1-99wt.% repeating α, β -ethylenically unsatd. monomer units having a reactive functional group, and 1-99wt.% repeating α, β -ethylenically unsatd. monomer units having no reactive functional group is applied onto a compsn. contg. a cycloolefin random copolymer consisting of ethylene and a cycloolefin of formula II or III (wherein (p) is 0, 1, or higher; (q) and (r) are each 0-2; and R1 to R15 are each H, halogen, an aliph. or arom. hydrocarbon group, etc.).



I



II



III

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-25424

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 133/08	P G F	7242-4 J		
C 0 8 F 220/18	M M G	7242-4 J		
C 0 8 G 61/08	N L G	8215-4 J		
C 0 8 J 7/04	C E S	7258-4 F		
C 0 9 D 123/08	P E R	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 42 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-179727

(22)出願日 平成3年(1991)7月19日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 河 本 圭 司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 八藤丸 正

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 塗料用樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 本発明に係る塗料用樹脂組成物は、エチレンと環状オレフィンとを共重合してなる環状オレフィンランダム共重合体、あるいは該環状オレフィンランダム共重合体を含む環状オレフィンランダム共重合体組成物上に塗布される塗料用組成物であって、該組成物が、

(A) 多環式(メタ)アクリレートから誘導される繰り返し単位と、(B) 反応性官能基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体から誘導される繰り返し単位と、

(C) 反応性官能基を有さない α 、 β -エチレン性不飽和単量体から誘導される繰り返し単位と、からなる共重合体を含むことを特徴としている。

【効果】 本発明の塗料用樹脂組成物は、環状オレフィンランダム共重合体上にあるいは環状オレフィンランダム共重合体を含む環状オレフィンランダム共重合体組成物上に、密着性に優れるとともに外観に優れた塗膜を形成することができる。

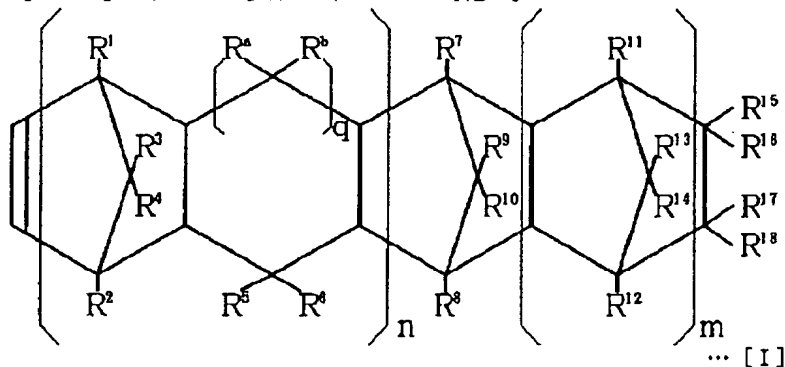
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレンと下記式【I】または【I'】で表される環状オレフィンとを共重合してなる環状オレフィンランダム共重合体、あるいは該環状オレフィンランダム共重合体を含む環状オレフィンランダム共重合体組成物上に塗布される塗料用樹脂組成物であって、該組成物が、(A) 下記式【I I I】で表される多環式(メ

タ) アクリレートから誘導される繰り返し単位と、

(B) 反応性官能基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体から誘導される繰り返し単位と、(C) 反応性官能基を有さない α 、 β -エチレン性不飽和単量体から誘導される繰り返し単位と、からなる共重合体を含むことを特徴とする塗料用樹脂組成物。

【化 1】



(式中、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、 q は0または1であり、

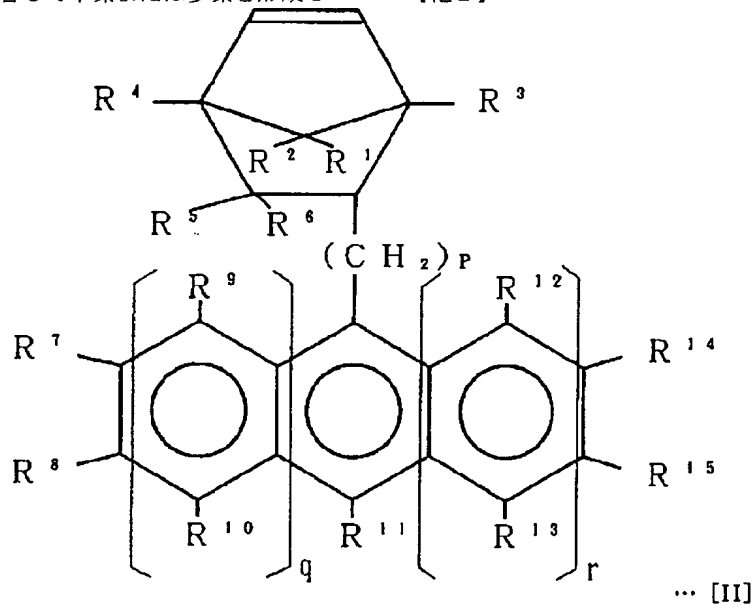
$R^1 \sim R^{18}$ 、 R^a 、 R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、

$R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに結合して単環または多環を形成し

ていてもよく、かつ該単環または多環は二重結合を有していてもよく、

また、 R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。)

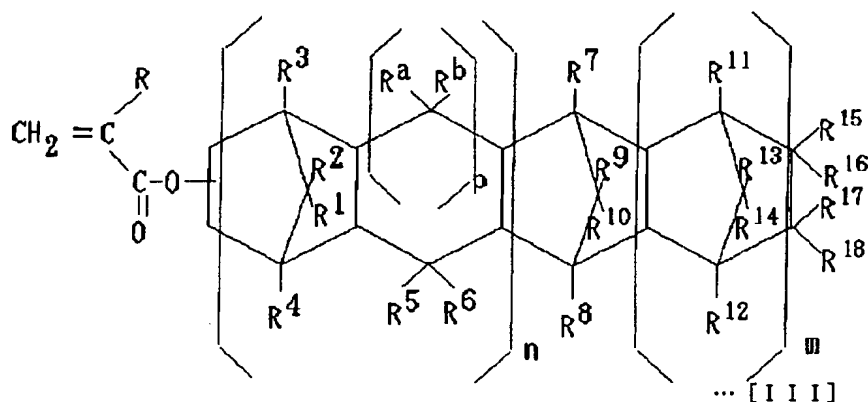
【化 2】



【式中、 p は0または1以上の整数であり、 q および r は、0、1または2であり、 $R^1 \sim R^{15}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、 R^5 (または

R^6)と R^9 (または R^7)とは、炭素数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また何の基も介さずに直接結合していてもよい。]

【化 3】



【上記式 [III] において、m は、0 もしくは正の整数であり、n は、0 もしくは 1 であり、R は、水素原子もしくはメチル基であり、 $R^1 \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基であり、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ該単環または多環は二重結合を有していてもよく、また、 R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよく、さらに、p は 0 または 1 であり、p が 1 の場合には、 R^a および R^b はそれぞれ独立に、水素原子または炭化水素基である】。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、環状オレフィンランダム共重合体あるいは該共重合体を含む環状オレフィンランダム共重合体組成物上に塗布される塗料用樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】脂環構造を有する樹脂、たとえば環状オレフィンランダム共重合体あるいは該共重合体を含む環状オレフィンランダム共重合体組成物は、アクリル系、ウレタン系、メラミン系、アルキッド系などの極性基を有する塗料組成物との親和性が低い。したがって、通常これらの塗料組成物を用いた場合には、十分に密着性のある塗膜を上記のような共重合体あるいは組成物上に形成することは困難であった。

【0003】このため環状オレフィンランダム共重合体あるいは環状オレフィンランダム共重合体組成物上に塗膜を形成するには、予じめプライマーを塗布するか、あるいは極性化合物で変性した変性物を密着性付与剤として塗料に添加している。しかしながらこれらの方法では、プライマー塗布工程が加わることによって塗装コストが高くなったり、あるいは塗料コストが高くなったりするという問題点があった。

【0004】したがって環状オレフィンランダム共重合体あるいは環状オレフィンランダム共重合体組成物上に、密着性に優れるとともに外観に優れた塗膜を形成することができる塗料用樹脂組成物の出現が望まれていた。

【0005】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、環状オレフィンランダム共重合体上に、あるいは環状オレフィンランダム共重合体を含む環状オレフィンランダム共重合体組成物上に、密着性に優れるとともに外観に優れた塗膜を形成することができるような塗料用樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0006】

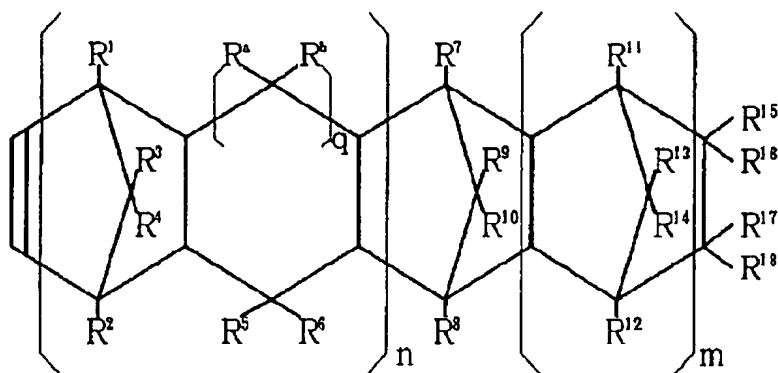
【発明の概要】本発明に係る塗料用樹脂組成物は、エチレンと上記式 [I] または [II] で表される環状オレフィンとを共重合してなる環状オレフィンランダム共重合体、あるいは該環状オレフィンランダム共重合体を含む環状オレフィンランダム共重合体組成物上に塗布される塗料用樹脂組成物であって、該組成物が、(A) 上記式 [III] で表される多環式(メタ)アクリレートから誘導される繰り返し単位と、(B) 反応性官能基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体から誘導される繰り返し単位と、(C) 反応性官能基を有さない α 、 β -エチレン性不飽和単量体から誘導される繰り返し単位と、からなる共重合体を含むことを特徴としている。

【0007】

【発明の具体的説明】以下本発明に係る塗料用樹脂組成物について具体的に説明する。本発明に係る塗料用樹脂組成物を含む塗料は、エチレンと、下記式 [I] または [II] で表される環状オレフィンとを共重合してなる環状オレフィンランダム共重合体あるいはこの環状オレフィンランダム共重合体を含む環状オレフィンランダム共重合体組成物上に塗布される。

【0008】

【化4】



【0009】…【I】

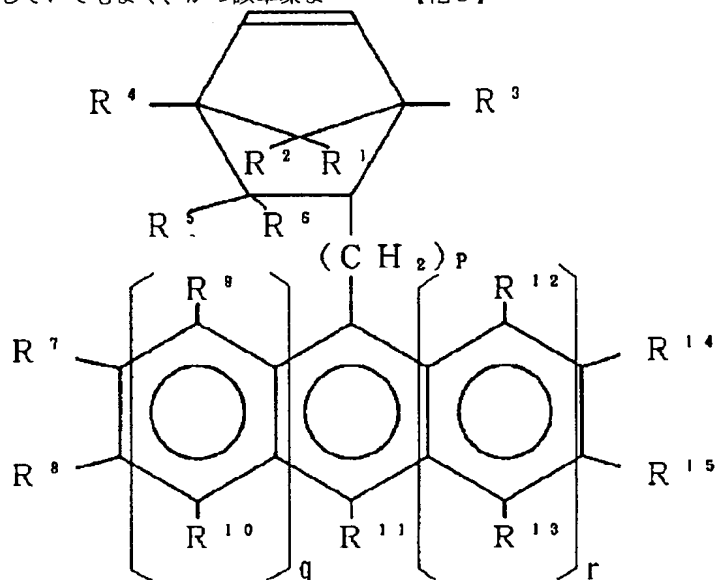
(式【I】中、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、 q は0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$ 、 R^a 、 R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ該単環ま

たは多環は二重結合を有していてもよく、また、 R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。)

一般式【II】：

【0010】

【化5】



【0011】…【II】

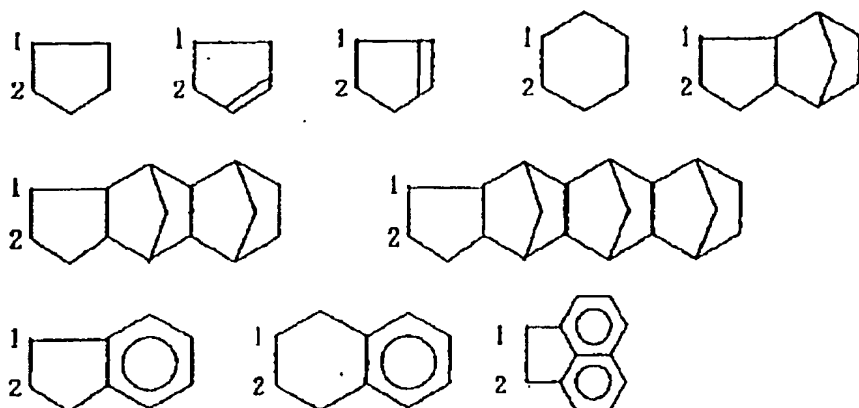
(式中、 p は0または1以上の整数であり、 q および r は、0、1または2であり、 $R^1 \sim R^{15}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、 R^5 (または R^6)と R^9 (または R^7)とは、炭素数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また何の基も介さずに直接結合していてもよい。)このような環状オレフィン系ランダム共重合体のうち、軟化温度(TMA)が70℃以上である環状オレフィン系ランダム共重合体(以下環状オレフィン系ランダム共重合体【A】という)が好ましく用いられ、環状オレフィン系ランダム共重合体【A】は一般式【I】または【II】で示される環状オレフィン類と、エチレンとを、炭化水素混合溶媒中

あるいは上記環状オレフィンからなる液相中で、該溶媒に可溶性のパナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下に共重合させることにより製造することができる。

【0012】なお、上記式【I】において、 q が0の場合は、 q を用いて表される環は五員環を形成する。さらに、上記式【I】において、 $R^{15} \sim R^{18}$ は互いに結合して(共同して)単環または多環を形成していてもよく、かつ該単環または多環が二重結合を有していてもよい。このような単環または多環としては、以下に挙げる単環または多環を例示することができる。さらに、これらの環は、メチル基などの置換基を有していてもよい。

【0013】

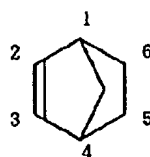
【化6】



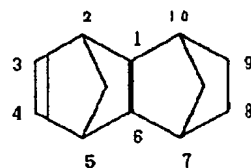
【0014】本発明で用いられる上記式〔1〕で示される環状オレフィンとしては、以下のような化合物およびその誘導体が挙げられる。

【0015】
【化7】

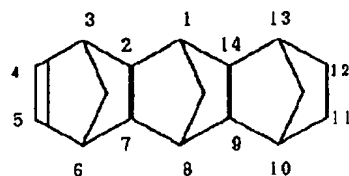
ビスクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン
誘導体



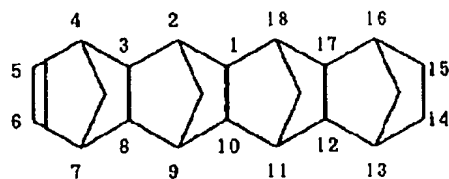
テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}]
-3-ドデセン誘導体



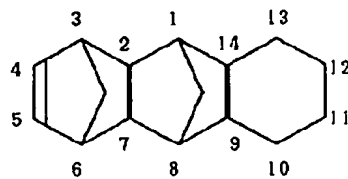
ヘキサシクロ
[6, 6, 1, 1^{2,5}, 1^{10,13}, 0^{2,7},
0^{9,14}] -4-ヘプタデセン誘導体



オクタシクロ
[8, 8, 0, 1^{2,9}, 1^{4,7},
1^{11,18}, 1^{13,16}, 0^{3,6},
0^{12,17}] 5-ドコセン誘導体



ペンタシクロ
[6, 6, 1, 1^{3,6}, 0^{2,7}, 0^{9,14}]
-4-ヘキサデセン誘導体



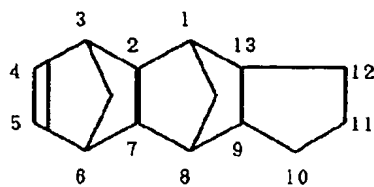
【0016】

【化8】

ペンタシクロ

[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]

-4-ペンタデセン誘導体

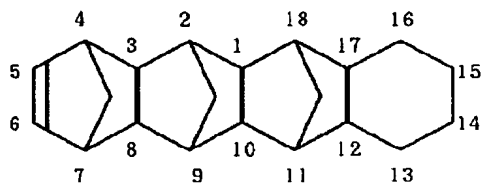


ヘプタシクロ [8.8.0.1^{2,9}.

1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.

0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン

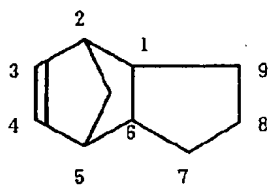
誘導体



トリシクロ

[4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン

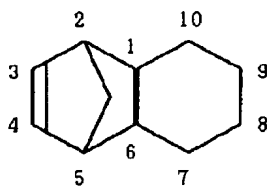
誘導体



トリシクロ

[4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセン

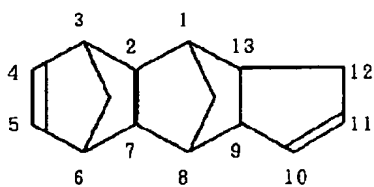
誘導体



ペンタシクロ

[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]

-4,10-ペンタデカジエン誘導体



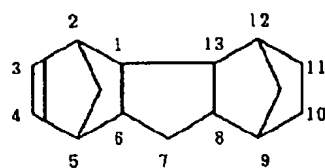
【化9】

【0017】

ペンタシクロ

[7. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{9, 12}. 0^{8, 13}]

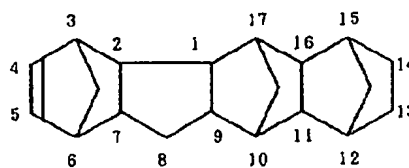
-3-ペンタデセン誘導体



ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3, 4}.

1^{10, 17}. 1^{12, 15}. 0^{2, 7}. 0^{11, 16}]

-4-エイコセン誘導体

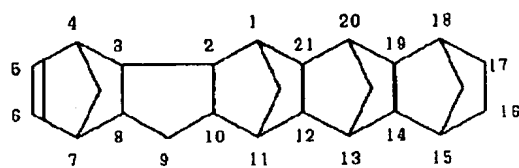


ノナシクロ [10. 9. 1.

1^{6, 7}. 1^{13, 20}. 1^{15, 18}.

0^{3, 8}. 0^{2, 10}. 0^{12, 21}.

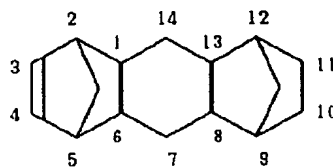
0^{14, 19}] -5-ペンタコセン誘導体



ペンタシクロ

[8. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{9, 12}. 0^{8, 13}]

-3-ヘキサデセン誘導体

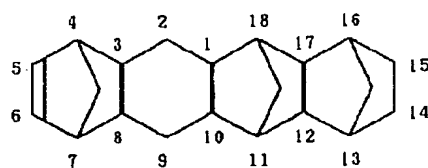


ヘプタシクロ

[8. 8. 0. 1^{4, 7}. 1^{11, 18}.

1^{13, 16}. 0^{3, 8}. 0^{12, 17}] -5-

ヘンエイコセン誘導体 および



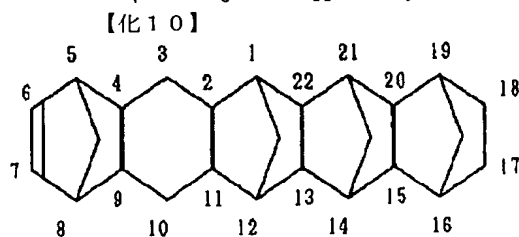
【0018】

ノナシクロ [10. 10.

1. 1^{5, 8}. 1^{14, 21}. 1^{16, 19}.

0^{2, 11}. 0^{4, 9}. 0^{13, 22}.

0^{15, 20}] -5-ヘキサコセン誘導体



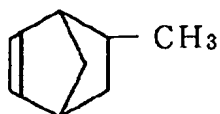
【0019】以下にこのような化合物のより具体的な例を示す。

【0020】

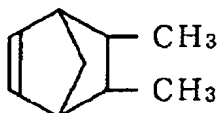
【化11】



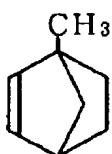
ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン



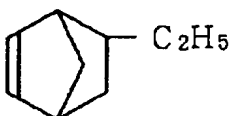
6-メチルビスクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



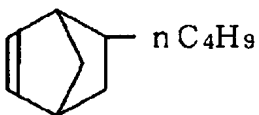
5, 6-ジメチルビスクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



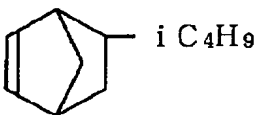
1-メチルビスクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



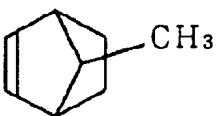
6-エチルビスクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



6-n-ブチルビスクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン

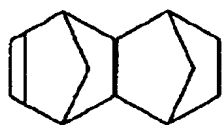


6-イソブチルビスクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



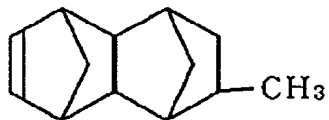
7-メチルビスクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン
【化12】

などのようなビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体；



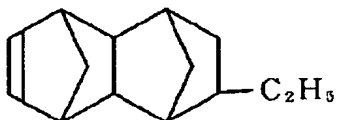
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

-3-ドデセン



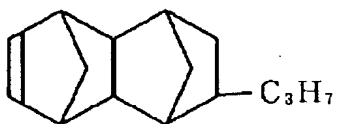
8-メチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



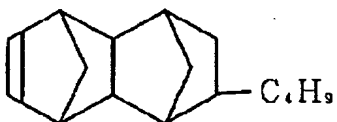
8-エチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-プロピルテトラシクロ

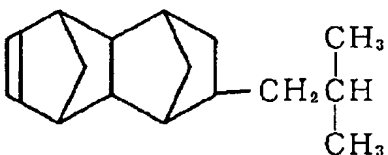
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-ブチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

-3-ドデセン



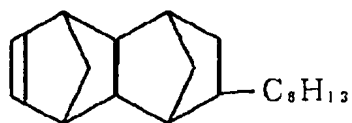
8-イソブチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

-3-ドデセン

【0022】

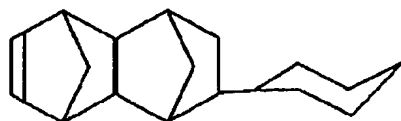
【化13】



8-ヘキシルテトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]

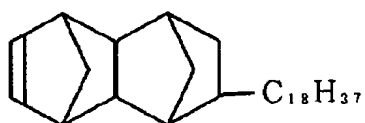
-3-ドデセン



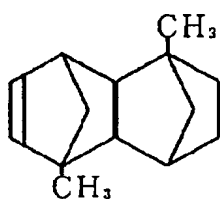
8-シクロヘキシルテトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]

-3-ドデセン



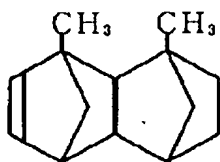
8-ステアリルテトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン

5, 10-ジメチルテトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]

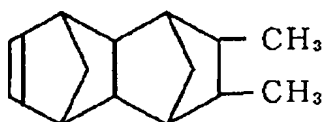
-3-ドデセン



2, 10-ジメチルテトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]

-3-ドデセン



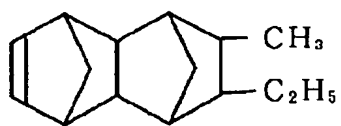
8, 9-ジメチルテトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]

-3-ドデセン

【化14】

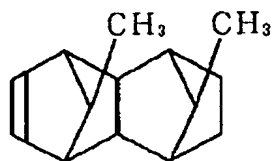
【0023】



8-エチル-9-メチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

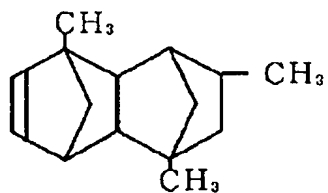
-3-ドデセン



1,1,1,2-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

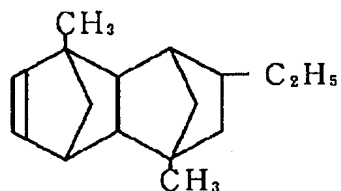
-3-ドデセン



2,7,9-トリメチルテトラシクロ

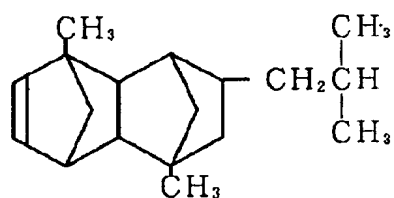
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

-3-ドデセン



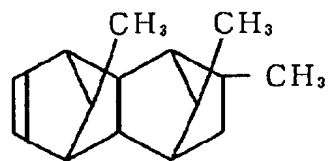
9-エチル-2,7-ジメチル

テトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

9-イソブチル-2,7-ジメチル

テトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

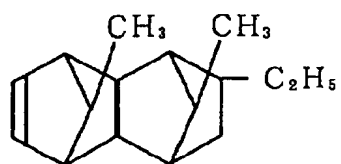
9,1,1,1-トリメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

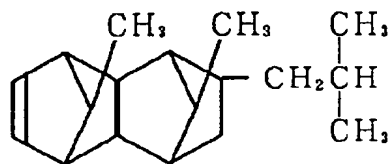
-3-ドデセン

【化15】

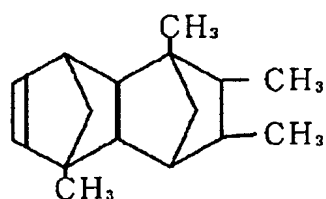
【0024】



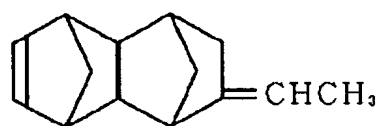
9-エチル-11,12-ジメチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



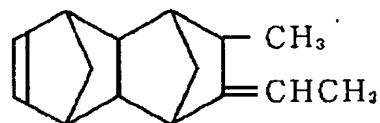
9-イソブチル-11,12-
ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



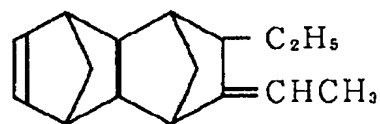
5,8,9,10-テトラメチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



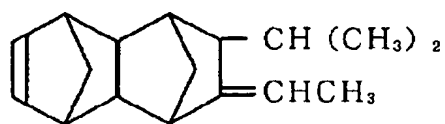
8-エチリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



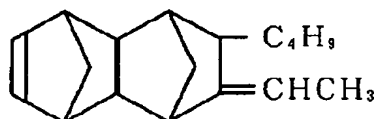
8-エチリデン-9-メチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



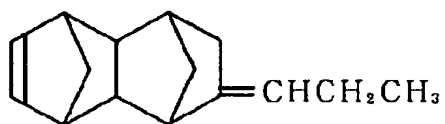
8-エチリデン-9-エチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン
【化16】



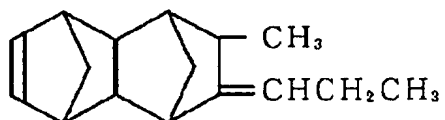
8-エチリデン-9-イソプロピルテトラ
 シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
 -3-ドデセン



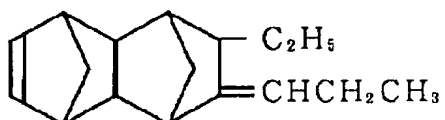
8-エチリデン-9-ブチルテトラ
 シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
 -3-ドデセン



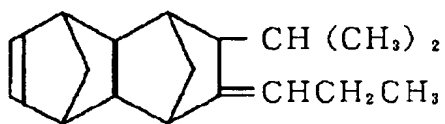
8-n-プロピリデンテトラシクロ
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
 -3-ドデセン



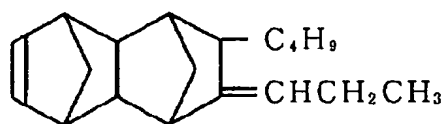
8-n-プロピリデン
 -9-メチルテトラシクロ
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



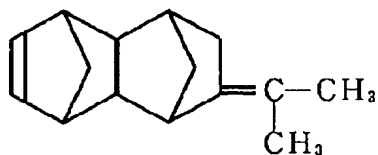
8-n-プロピリデン
 -9-エチルテトラシクロ
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



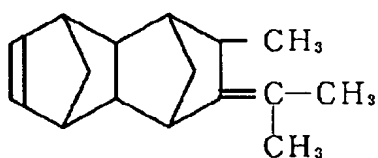
8-n-プロピリデン-9-イソプロピル
 テトラシクロ
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン
 [化17]



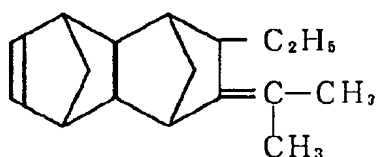
8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



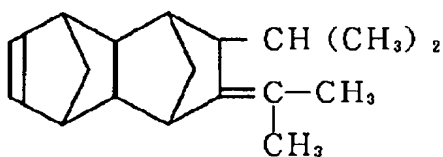
8-イソプロピリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



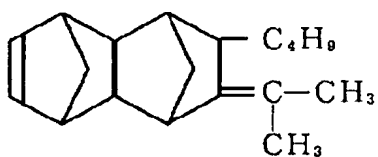
8-イソプロピリデン
-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8-イソプロピリデン
-9-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



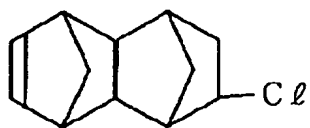
8-イソプロピリデン-9-イソプロピル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



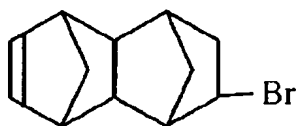
8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

【0027】

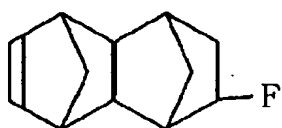
【化18】



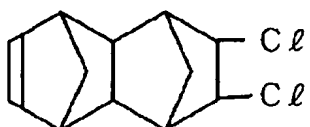
8-クロロテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

8-ブロモテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

8-フルオロテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

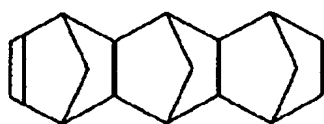
8,9-ジクロロテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

などのテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン誘導体；

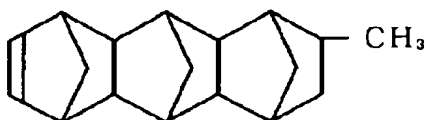
【0028】

【化19】



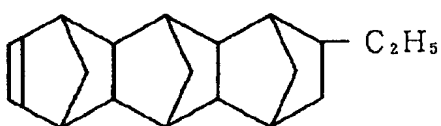
ヘキサシクロ

[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.
0^{9.14}]-4-ヘプタデセン



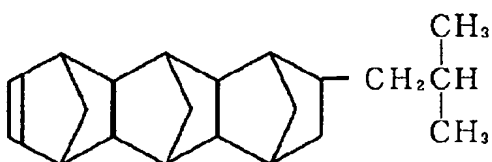
12-メチルヘキサシクロ

[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.
0^{9.14}]-4-ヘプタデセン



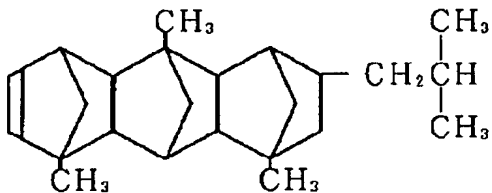
12-エチルヘキサシクロ

[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.
0^{9.14}]-4-ヘプタデセン



12-イソブチルヘキサシクロ

[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.
0^{9.14}]-4-ヘプタデセン



1,6,10-トリメチル-12-

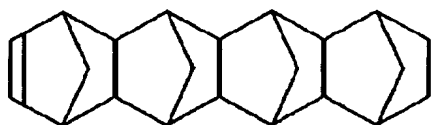
イソブチルヘキサシクロ [6.6.1
1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]
-4-ヘプタデセン

などのヘキサシクロ [6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0.

1^{2.7}.0^{9.14}]-4-ヘプタデセン誘導体；

[0029]

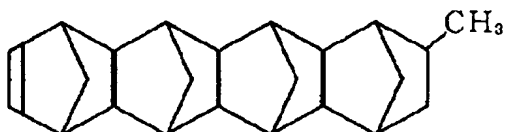
[化20]



オクタシクロ

[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]

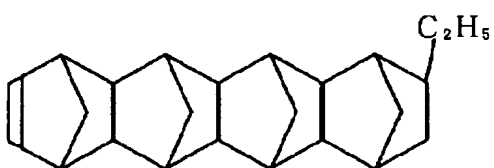
-5-ドコセン



15-メチルオクタシクロ

[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]

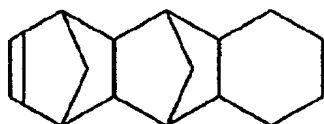
-5-ドコセン



15-エチルオクタシクロ

[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]

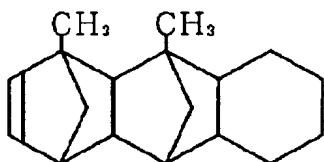
-5-ドコセン

などのオクタシクロ [8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ドコセン誘導体；

ペンタシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]

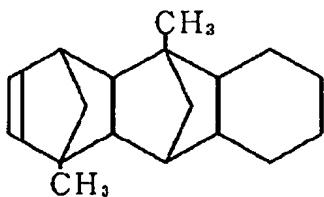
-4-ヘキサデセン



1,3-ジメチルペンタシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]

-4-ヘキサデセン



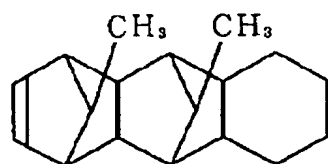
1,6-ジメチルペンタシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]

-4-ヘキサデセン

【0030】

【化21】



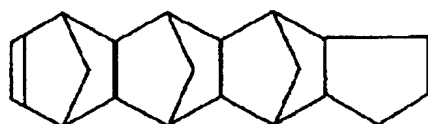
15,16-ジメチルペンタシクロ

[6.6.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.14}]

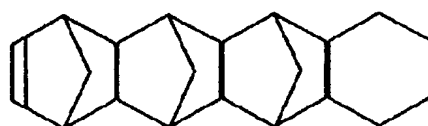
-4-ヘキサデセン

などのペンタシクロ [6.6.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.14}]

-4-ヘキサデセン誘導体；

ヘプタシクロ [8.7.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.17}.0^{3.8}.0^{12.16}]

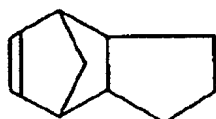
-5-エイコセン

ヘプタシクロ [8.8.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.18}.0^{3.8}.0^{12.17}]

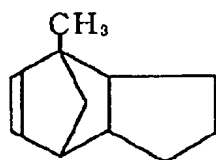
-5-ヘンエイコセン

などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体あるいは

ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；



トリシクロ

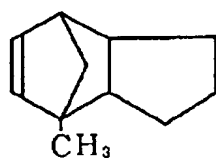
[4.3.0.1^{2.5}]-3-デセン

2-メチルトリシクロ

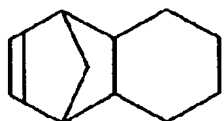
[4.3.0.1^{2.5}]-3-デセン

【0031】

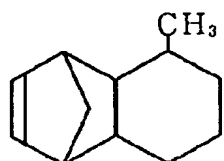
【化22】



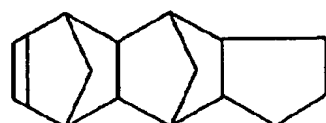
5-メチルトリシクロ

[4.3.0.1^{2,6}]-3-デセンなどのトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン誘導体；

トリシクロ

[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン

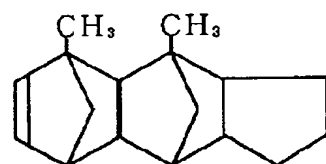
10-メチルトリシクロ

[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセンなどのトリシクロ [4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン誘導体；

ペンタシクロ

[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,10}]

-4-ペンタデセン



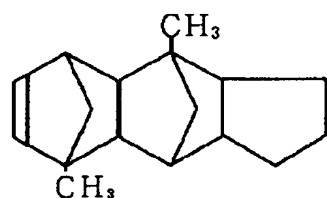
1,3-ジメチルペンタシクロ

[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,10}]

-4-ペンタデセン

【0032】

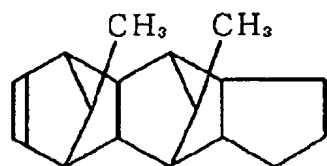
【化23】



1,6-ジメチルペンタシクロ

[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]

-4-ペンタデセン



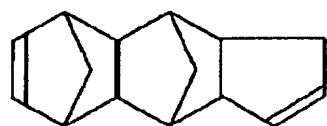
1,4,15-ジメチルペンタシクロ

[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]

-4-ペンタデセン

などのペンタシクロ [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]

-4-ペンタデセン誘導体；

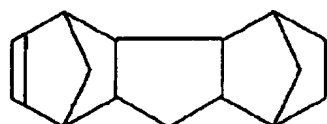


ペンタシクロ

[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]

-4,10-ペンタデカジエン

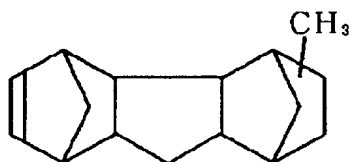
などのジエン化合物；



ペンタシクロ

[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]

-3-ペンタデセン



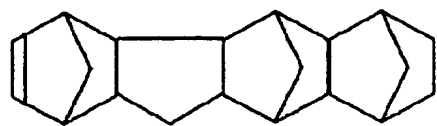
メチル置換ペンタシクロ

[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]

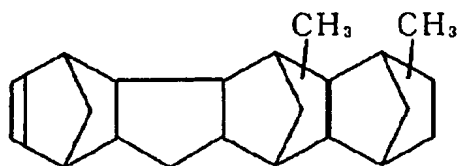
-3-ペンタデセン

などのペンタシクロ [7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]

-3-ペンタデセン誘導体；

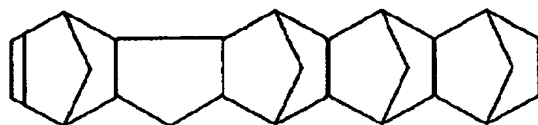


ヘプタシクロ [8.7.0.1^{3.6}.
1^{10.17}.1^{12.15}.0^{2.7}.0^{11.16}]
-4-エイコセン

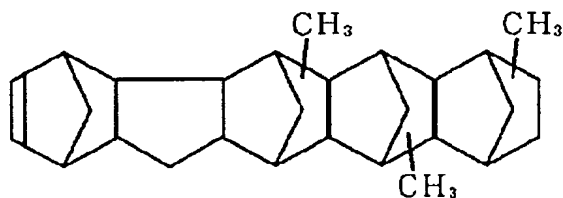


ジメチル置換ヘプタシクロ [8.7.
0.1^{3.6}.1^{10.17}.1^{12.15}.
0^{2.7}.0^{11.16}] -4-エイコセン

などのヘプタシクロ [8.7.0.1^{3.6}.1^{10.17}.1^{12.15}.
0^{2.7}.0^{11.16}] -4-エイコセン誘導体 ;



ノナシクロ [10.9.1.1^{4.7}.
1^{13.20}.1^{15.18}.0^{3.8}.
0^{2.10}.0^{12.21}.0^{14.19}]
-5-ペンタコセン

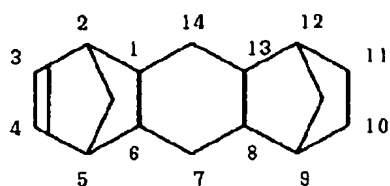


トリメチル置換ノナシクロ
[10.9.1.1^{4.7}.1^{13.20}.
1^{15.18}.0^{3.8}.0^{2.10}.
0^{12.21}.0^{14.19}]
-5-ペンタコセン

などのノナシクロ [10.9.1.1^{4.7}.1^{13.20}.1^{15.18}.
0^{3.8}.0^{2.10}.0^{12.21}.0^{14.19}] -5-ペンタコセン誘導体 ;

【0034】

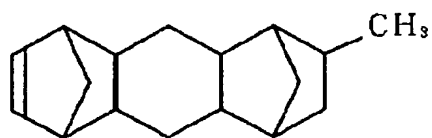
【化25】



ペンタシクロ

[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]

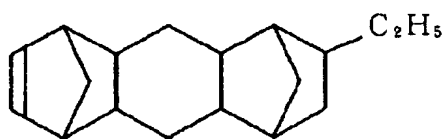
-3-ヘキサデセン



11-メチルペンタシクロ

[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]

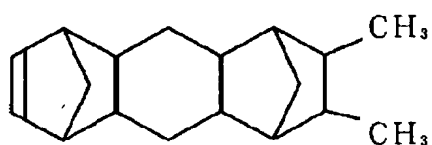
-3-ヘキサデセン



11-エチルペンタシクロ [8.4.

0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]

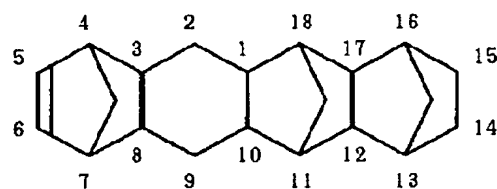
-3-ヘキサデセン



10,11-ジメチルペンタシクロ

[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]

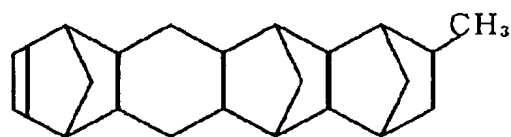
-3-ヘキサデセン

などのヘプタシクロ [8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ヘキサデセン誘導体 ;

ヘプタシクロ

[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]

-5-ヘンエイコセン



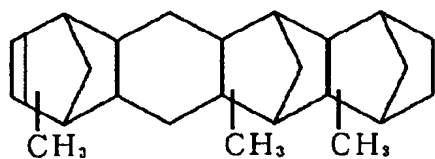
15-メチルヘプタシクロ

[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]

-5-ヘンエイコセン

【0035】

【化26】



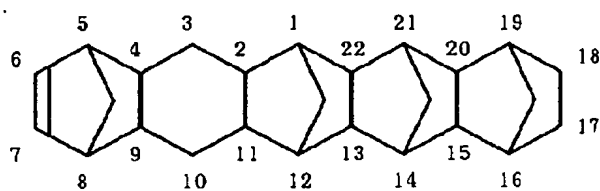
トリメチルヘプタシクロ

[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]

-5-ヘンエイコセン

などのヘプタシクロ [8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]

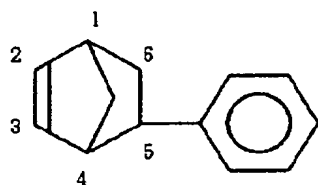
-5-ヘンエイコセン誘導体；



ノナシクロ [10.10.

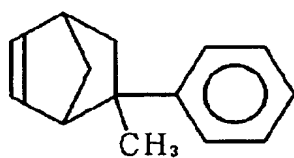
1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{18,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}] -5-ヘキサコセンなどのノナシクロ [10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{18,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}] -5-ヘキサコセン誘導体；

そしてさらには、



5-フェニルビシクロ [2.2.1]

ヘプト-2-エン

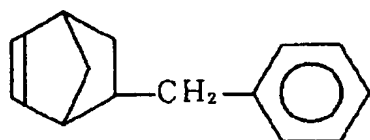


5-メチル-5-フェニルビシクロ

[2.2.1] ヘプト-2-エン

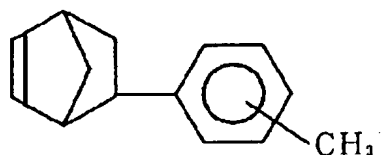
【化27】

【0036】



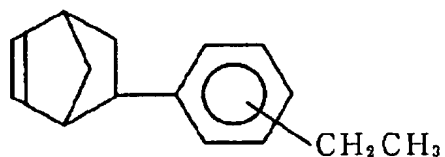
5-ベンジル-ビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



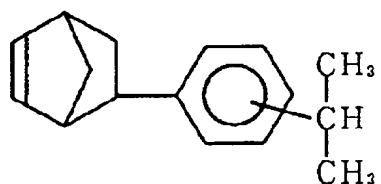
5-トリル-ビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



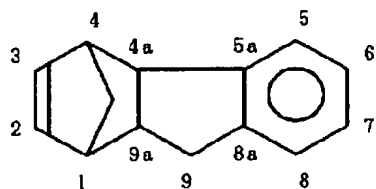
5-(エチルフェニル)-ビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



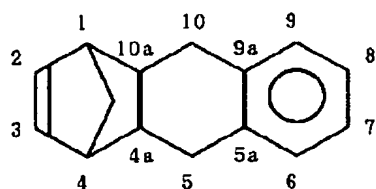
5-(イソプロピルフェニル)-

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン



1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-

テトラヒドロフルオレン



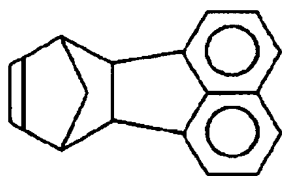
1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5,

10, 10a-ヘキサヒドロ

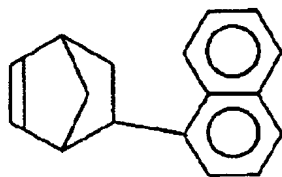
アントラセン

【0037】

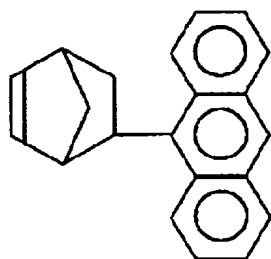
【化28】



シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物

5-(α -ナフチル)-ビスクロ

[2.2.1] ヘプト-2-エン



5-(アントラセニル)-ビスクロ

[2.2.1] ヘプト-2-エン

を挙げることができる。

【0038】上記式〔1〕で示される環状オレフィン
は、シクロペンタジエン類と対応するオレフィン類とを
ディールス・アルダー反応させることにより容易に製造
することができる。

【0039】この環状オレフィン系ランダム共重合体
〔A〕は、上記のようにエチレンおよび前記環状オレフ
ィンを必須成分とするものであるが、該必須の二成分の
他に本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて他
の共重合可能な不飽和単量体成分を含有していてもよ
い。任意に共重合されていてもよい該不飽和単量体とし
て、具体的には、たとえば生成するランダム共重合体中
のエチレン成分単位と等モル未満の範囲のプロピレン、
1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オク
テン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキ
サデゼン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原
子数が3~20の α -オレフィンなどを例示することが
できる。

【0040】上記のような環状オレフィン系ランダム共
重合体〔A〕では、エチレンに由来する繰り返し単位
(a)は、40~85モル%、好ましくは50~75モ
ル%の範囲で存在しており、また該環状オレフィンに由
来する繰り返し単位(b)は15~60モル%、好まし
くは25~50モル%の範囲で存在しており、エチレン

に由来する繰り返し単位(a)および該環状オレフィン
に由来する繰り返し単位(b)は、ランダムに実質上線
状に配列している。

【0041】なお、エチレン組成および環状オレフィン
組成は ^{13}C -NMRによって測定した。この環状オレ
フィン系ランダム共重合体を実質上線状であり、ゲル状
架橋構造を有していないことは、該共重合体が 135°C
のデカリン中に完全に溶解することによって確認でき
る。

【0042】このような環状オレフィン系ランダム共重
合体〔A〕の 135°C のデカリン中で測定した極限粘度
〔 η 〕は、0.05~10dl/g、好ましくは0.0
8~5dl/gの範囲にある。

【0043】また環状オレフィン系ランダム共重合体
〔A〕のサーマル・メカニカル・アナライザーで測定し
た軟化温度(TMA)は、 70°C 以上、好ましくは 90
~ 250°C 、さらに好ましくは 100 ~ 200°C の範囲
にある。

【0044】なお軟化温度(TMA)は、デュポン社製
Thermomechanical Analyserを用いて1mm厚さシートの
熱変形挙動により測定した。すなわちシート上に石英製
針をのせ、荷重49gをかけ、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温してい
き、針が0.635mm侵入した温度をTMAとした。

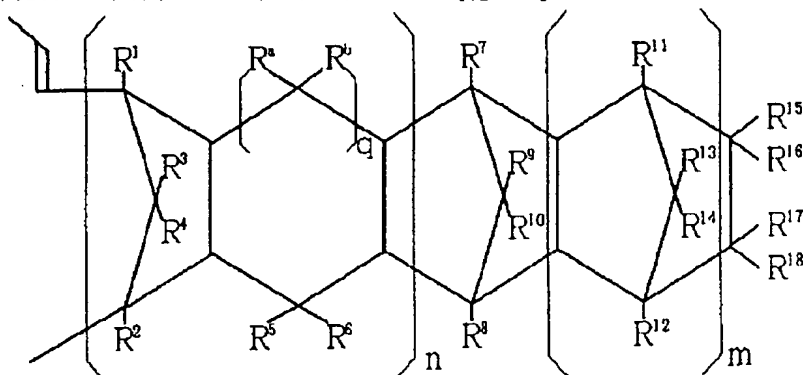
【0045】また、該環状オレフィン系ランダム共重合体【A】のガラス転移温度（ T_g ）は、通常50～230℃、好ましくは70～210℃の範囲にあることが望ましい。

【0046】また、この環状オレフィン系ランダム共重合体【A】のX線回析法によって測定した結晶化度は、0～10%、好ましくは0～7%、とくに好ましくは0～5%の範囲である。

【0047】また、本発明では、環状オレフィンランダム共重合体として、上述の式【I】で表わされる環状オレフィンが開環重合することにより形成される次式【IV】で表わされる繰り返し単位を含む重合体もしくは共重合体を用いることもでき、さらに次式【IV】で表わされる繰り返し単位を水添することにより形成される次式【V】で示すような繰り返し単位を含む重合体あるいは共重合体が含まれていてもよい。

【0048】

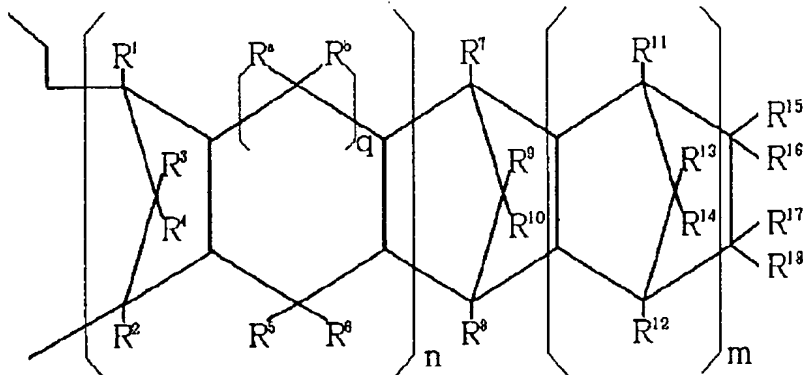
【化29】



【0049】…【IV】

【化30】

【0050】



【0051】…【V】

ただし、上記式【IV】および【V】において、 m 、 n 、 q および $R^1 \sim R^{18}$ 、 R^a および R^b は、前記式【I】で示される環状オレフィンにおける m 、 n 、 q および $R^1 \sim R^{18}$ 、 R^a および R^b と同じ意味である。

【0052】本発明で塗料が塗布される環状オレフィン系ランダム共重合体組成物は、上記の環状オレフィン系ランダム共重合体【A】に加えて、下記のような重合体が含まれている。

【0053】このような重合体としては、環状オレフィン系ランダム共重合体に配合しうる重合体ならば特に制限することなく用いられるが、具体的には以下のようなものが挙げられる。

【0054】イ）ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・ α -オレフィン共重合体などのポリオレフィン。
ロ）少なくとも2種の α -オレフィンから形成される非晶性ないし低結晶性の α -オレフィン共重合体。

【0055】ハ）少なくとも2種の α -オレフィンと、少なくとも1種の非共役ジエンから形成される α -オレフィン・ジエン系弾性共重合体。

ニ）芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素化物。

【0056】ホ）ナイロンなどのポリアミド。

ヘ）エチレンと、上記式【I】または【II】で表わされる環状オレフィンとの共重合体であって、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～1.0 dl/gの範囲にあり、軟化温度（TMA）が70℃未満である環状オレフィン系ランダム共重合体。

【0057】ト）ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル。

チ）ポリフェニレンエーテルなどの芳香族ポリエーテル。

上記のような軟化点（TMA）が70℃未満である環状オレフィン系ランダム共重合体【B】（i）では、エチ

レンに由来する繰返し単位 (a) は、60～98モル%、好ましくは60～95モル%の範囲で存在しており、また該環状オレフィンに由来する繰返し単位

(b) は2～40モル%、好ましくは5～40モル%の範囲で存在しており、エチレンに由来する繰返し単位 (a) および該環状オレフィンに由来する繰返し単位 (b) は、ランダムに実質上線状に配列している。

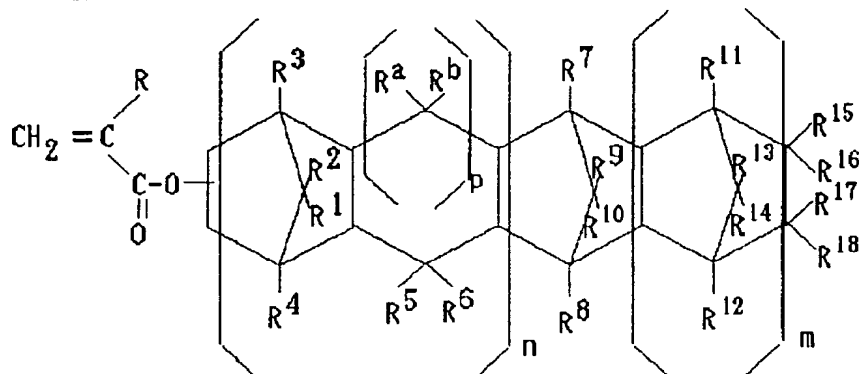
【0058】これらの重合体と、環状オレフィン系ランダム共重合体とから環状オレフィン系ランダム共重合体組成物を調製する際には、これらの重合体あるいは環状オレフィン系ランダム共重合体の少なくとも一部が変性

されていてもよい。

【0059】次に本発明に係る塗料用樹脂組成物について説明する。この塗料用樹脂組成物は、(A) 下記式【111】で表わされる多環式(メタ)アクリレートから誘導される繰返し単位と、(B) 反応性官能基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体から誘導される繰返し単位と、(C) 反応性官能基を有さない α 、 β -エチレン性不飽和単量体から誘導される繰返し単位とからなる共重合体を含んでいる。

【0060】

【化31】



【0061】…【111】

【上記式【111】において、mは、0もしくは正の整数であり、nは、0もしくは1であり、Rは、水素原子もしくはメチル基であり、 $R^1 \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基であり、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ該単環または多環は二重結合を有していてもよく、また、 R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよく、さらに、pは0または1であり、pが1の場合には、 R^a および R^b はそれぞれ独立に、水素原子または炭化水素基である】。

【0062】このような上記式【111】で示される化合物についてより具体的に説明すると、Rが水素原子である化合物は、アクリレート系化合物であり、Rがメチル基である化合物はメタクリレート系化合物である。本発明においては、これらアクリレート系化合物およびメタクリレート系化合物のいずれをも使用することができる。

【0063】さらに、 $R^1 \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表わす。ここで炭化水素基としては、通常は炭素原子数が1～10の範囲内にある直鎖状あるいは分岐状の炭化水素基を表す。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、is-o-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基およびデシル基

のような脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基のような脂環族炭化水素基ならびにフィニル基、ベンジル基、トリル基エチルフェニル基、イソプロピルフィニル基、 α -ナフチル基およびアントラセニル基のような芳香族炭化水素基を挙げることができる。またハロゲン原子の例としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子を挙げることができる。 $R^1 \sim R^{18}$ は、同一である必要はなく、異なる基あるいは原子であってもよいことは勿論である。

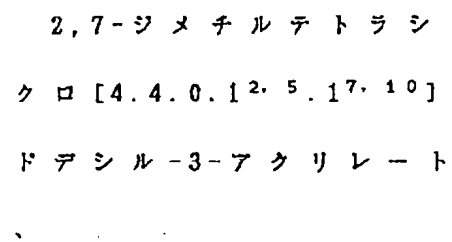
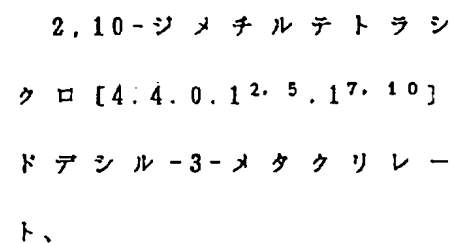
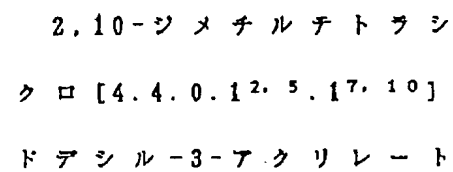
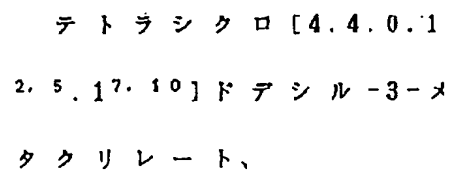
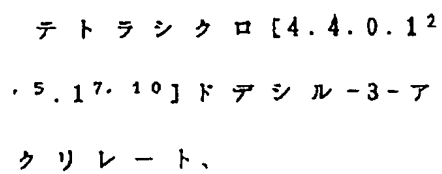
【0064】さらに、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよい。例えば、 R^{15} と R^{17} とが結合して、全体としてシクロペンチル環あるいはシクロヘキシル環、さらにこれらの環が複数個連結した環構造を形成していてもよい。またこれらの単環または多環は環内に二重結合を有していてもよい。

【0065】また、 R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。例えばエチリデン基、プロピリデン基等である。さらに、式【111】において、pは0または1を表す。そして、pが1の場合において、 R^a および R^b はそれぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表す。またpが0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を構成する。

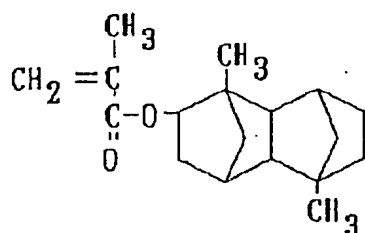
【0066】上記式【111】で表される多環式(メタ)アクリレート単量体の具体的な例としては、以下に記載する化合物を挙げることができる。

【0067】

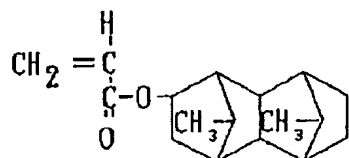
【化32】



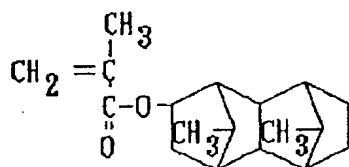
【化 3 3】



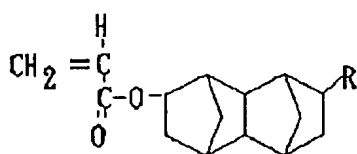
2,7-ジメチルテトラシ
クロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]
ドデシル-3-メタクリレー
ト、



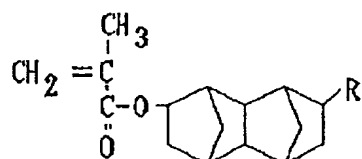
11,12-ジメチルテトラ
シクロ[4.4.0.1².5.1⁷.
1⁰]ドデシル-3-アクリレ
ート、



11,12-ジメチルテトラ
シクロ[4.4.0.1².5.1⁷.
1⁰]ドデシル-3-メタクリ
レート、

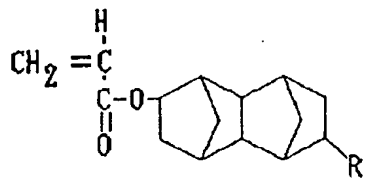


9-置換テトラシクロ[4
.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデシ
ル-3-アクリレート、

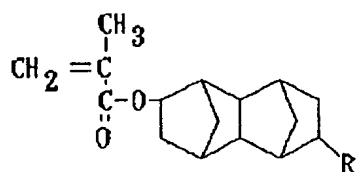


9-置換テトラシクロ[4
.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデシ
ル-3-メタクリレート、

【0069】



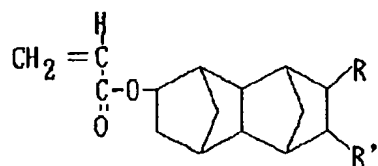
【化34】
8-置換テトラシクロ[4.
4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデシル
-3-アクリレート、



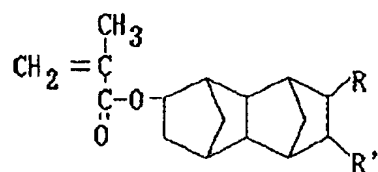
8-置換テトラシクロ[4.
4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデシル
-3-メタクリレート、

【0070】

【化35】

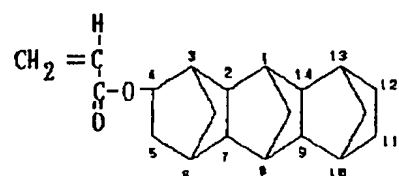


8,9-ジ置換 テトラシクロ
[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰] ドデシ
ル-3-アクリレート、

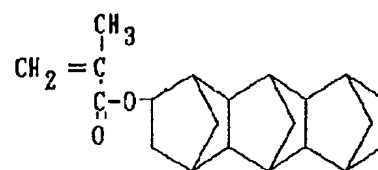


8,9-ジ置換 テトラシクロ
[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰] ドデシ
ル-3-メタクリレート、

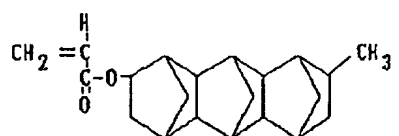
【0071】



【化36】
ヘキサシクロ [6.6.1.1³
.6.1¹⁰.1³.0².7.0⁹.1⁴] ヘ
プタデシル-4-アクリレー
ト、

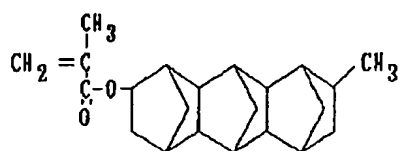


ヘキサシクロ [6.6.1.1³
.6.1¹⁰.1³.0².7.0⁹.1⁴] ヘ
プタデシル-4-メタクリレ
ート、



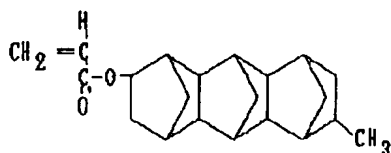
12-メチル ヘキサシクロ
[6.6.1.1³.6.1¹⁰.1³.0².7
.0⁹.1⁴] ヘプタデシル-4-ア
クリレート、
【化37】

【0072】



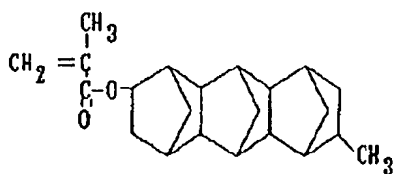
12-メチルヘキサシクロ

[6.6.1.1³.6.1¹⁰.13.02.7
.09.14]ヘプタデシル-4-メ
タクリレート、



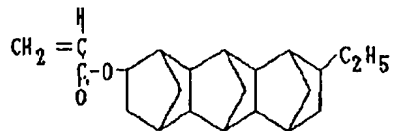
11-メチルヘキサシクロ

[6.6.1.1³.6.1¹⁰.13.02.7
.09.14]ヘプタデシル-4-ア
クリレート、



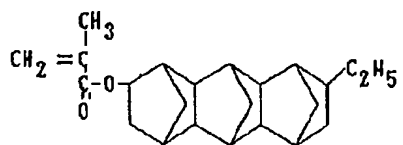
11-メチルヘキサシクロ

[6.6.1.1³.6.1¹⁰.13.02.7
.09.14]ヘプタデシル-4-メ
タクリレート、



12-エチルヘキサシクロ

[6.6.1.1³.6.1¹⁰.13.02.7
.09.14]ヘプタデシル-4-ア
クリレート、

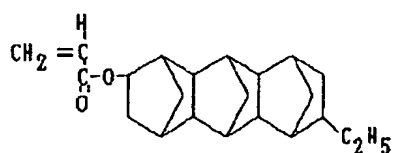


12-エチルヘキサシクロ

[6.6.1.1³.6.1¹⁰.13.02.7
.09.14]ヘプタデシル-4-メ
タクリレート、

【化38】

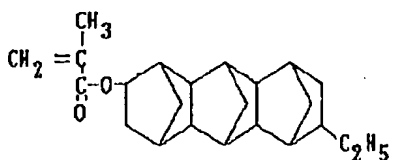
【0073】



11-エチルヘキサシクロ

[6.6.1.1³.6.1¹⁰.13.0².7.0⁹.1⁴]ヘプタデシル-4-ア

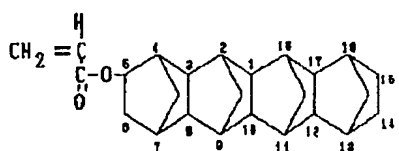
クリレート、



11-エチルヘキサシクロ

[6.6.1.1³.6.1¹⁰.13.0².7.0⁹.1⁴]ヘプタデシル-4-メ

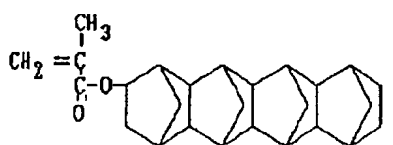
タクリレート、



オクタシクロ [8.8.12.9

.14.7.1¹¹.18.1¹⁵.16.0.03.8.0¹².17]ドコシル-5-ア

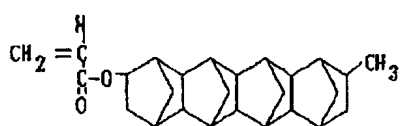
クリレート、



オクタシクロ [8.8.12.9

.14.7.1¹¹.18.1¹⁵.16.0.03.8.0¹².17]ドコシル-5-メ

タクリレート、



15-メチルオクタシクロ

[8.8.12.9.14.7.1¹¹.18.1¹⁵.16.0.0³.8.0¹².17]ド

コシル-5-アクリレート、

【化39】

15-メチルオクタシクロ

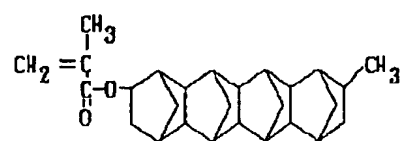
[8.8.12.9.14.7.1¹¹.18.1¹⁵.16.0.0³.8.0¹².17]..

ドコシル-5-メタクリレー

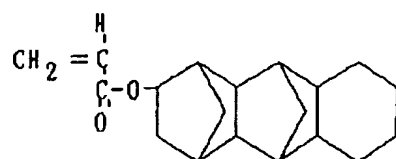
ト。

【化40】

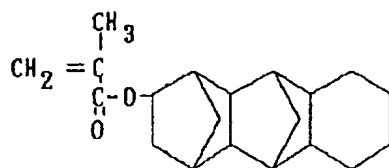
【0074】



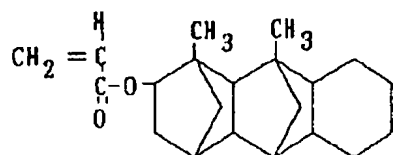
【0075】



ペンタシクロ[6.6.1.1.³.6
 .0².7.0⁹.1⁴]ヘキサデシル
 -4-アクリレート、

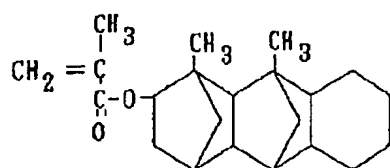


ペンタシクロ[6.6.1.1.³
 .6.0².7.0⁹.1⁴]ヘキサデシ
 ル-4-メタクリレート、



1,3-ジメチルペンタシク
 ロ[6.6.1.1.³.6.0².7.0⁹.
 1⁴]ヘキサデシル-4-アクリ
 レート、
 【化41】

【0076】

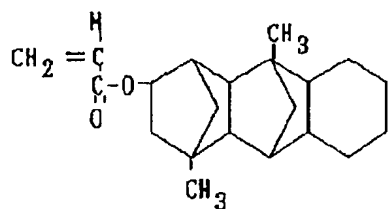


1,3-ジメチルペンタシク

クロ [6.6.1.1³.6.0².7.0⁹.

14]ヘキサデシル-4-メタク

リレート、

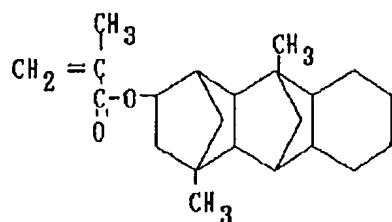


1,6-ジメチルペンタシク

クロ [6.6.1.1³.6.0².7.0⁹.

14]ヘキサデシル-4-アクリ

レート、

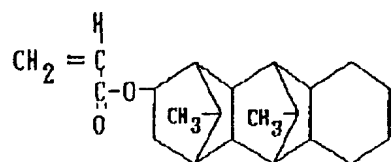


1,6-ジメチルペンタシク

クロ [6.6.1.1³.6.0².7.0⁹.

14]ヘキサデシル-4-メタク

リレート、

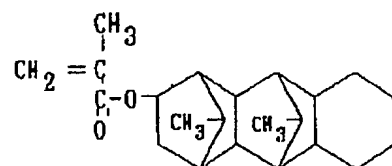


15,16-ジメチルペンタシ

クロ [6.6.1.1³.6.0².7.0⁹.

14]ヘキサデシル-4-アクリ

レート、



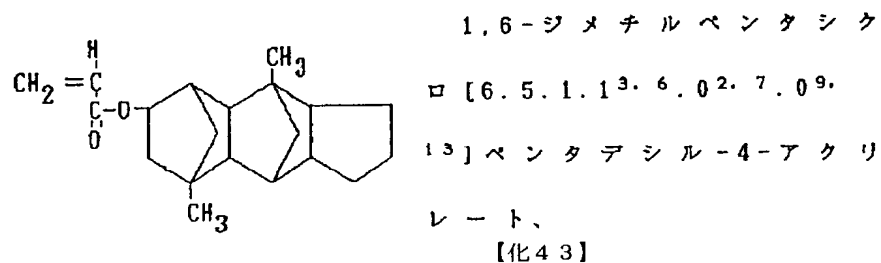
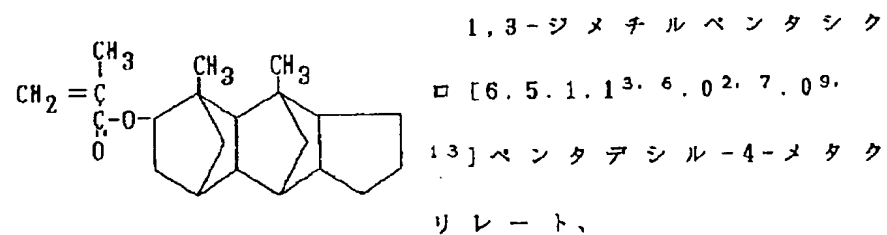
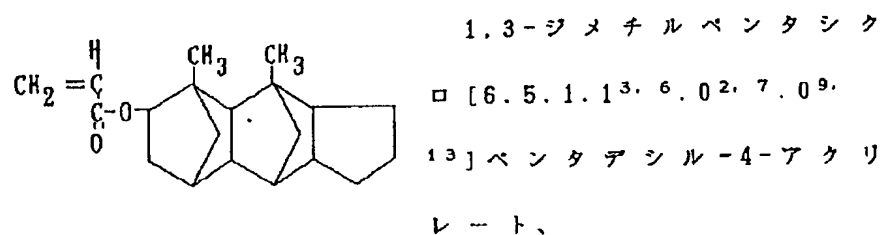
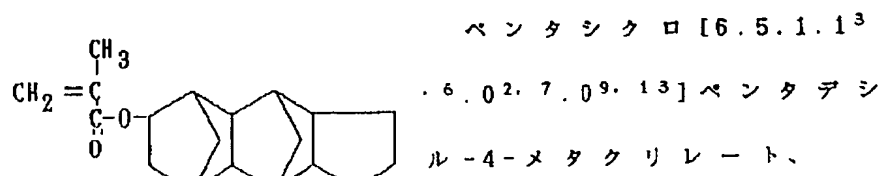
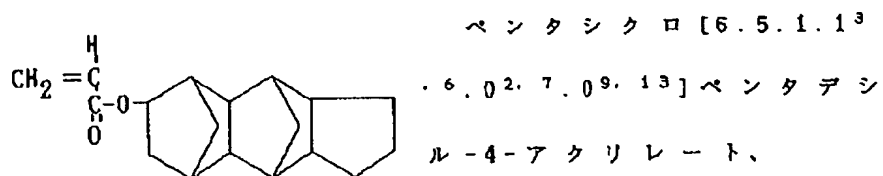
15,16-ジメチルペンタシ

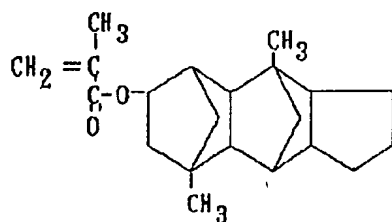
クロ [6.6.1.1³.6.0².7.0⁹.

14]ヘキサデシル-4-メタ

クリレート、

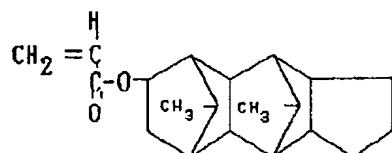
【化42】





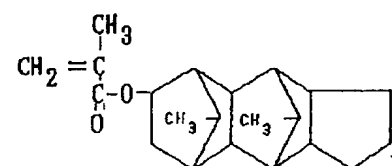
1,6-ジメチルペンタシク
ロ [6.5.1.1³.6.0².7.0⁹.

13]ペンタデシル-4-メタ
クリレート、



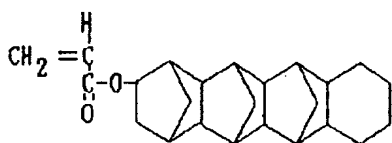
14,15-ジメチルペンタシ
クロ [6.5.1.1³.6.0².7.0⁹

13]ペンタデシル-4-ア
クリレート、



14,15-ジメチルペンタシ
クロ [6.5.1.1³.6.0².7.0⁹

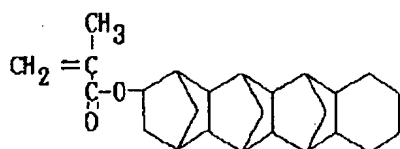
13]ペンタデシル-4-メ
タクリレート、



ヘプタシクロ [8.8.1².9

.14.7.1¹¹.16.0.0³.8.0¹²
.17]ヘンエイコシル-5-ア

クリレート、

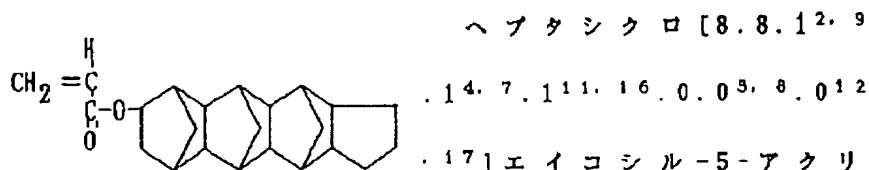


ヘプタシクロ [8.8.1².9

.14.7.1¹¹.16.0.0³.8.0¹²
.17]ヘンエイコシル-5-メ

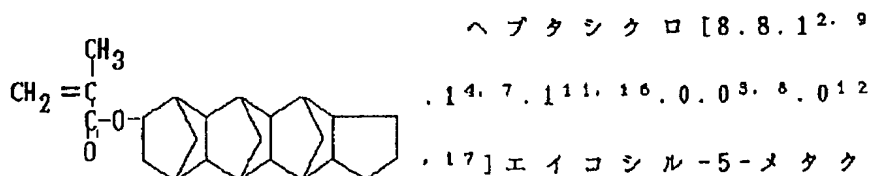
タクリレート、

【化44】



・17] エイコシル-5-アクリ

レート、



・17] エイコシル-5-メタク

リレート。

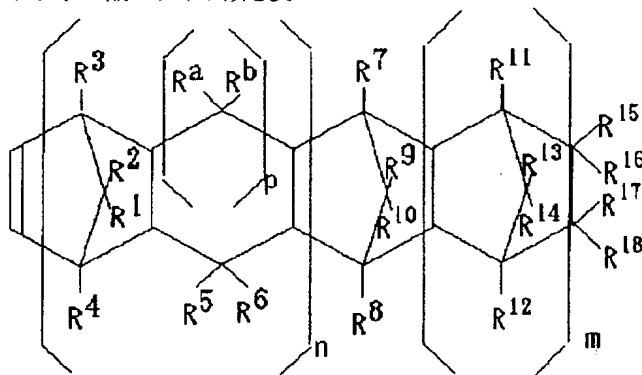
【0080】上記のような多環式（メタ）アクリレートは、例えば、上記式【I I I】で表される多環式（メタ）アクリレートに対応する構造を有する環状オレフィンに蟻酸を反応させて得られた多環式アルコールに、アクリル酸あるいはメタクリル酸のような（メタ）アクリル酸類、またはアクリル酸ハライドあるいはメタクリル酸ハライドのような（メタ）アクリル酸ハライド類を反

応させることにより調製することができる。

【0081】この方法で使用される多環式（メタ）アクリレートに対応する構造を有する環状オレフィン、例えば次式【V I】で表すことができる。

【0082】

【化45】



【0083】…【V I】

但し、上記式【V I】において、 $R^1 \sim R^{18}$ 、 R^a 、 R^b 、および m 、 n 、 p は、上記式【I I I】におけるこれらと同じ意味である。

【0084】次に反応性官能基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体について説明する。この反応性官能基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体としては、反応性官能基を有し、かつ上記式【I I I】で示される多環式（メタ）アクリレートと共重合可能であるものであれば、特に限定されることなく用いられるが、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

【0085】2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリ

レート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートの ϵ -カプロラクトン（1~10量体）付加体、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートの ϵ -カプロラクトン（1~10量体）付加体等の水酸基含有単量体；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基含有単量体；グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、ビニルグリシジルーエーテル等のエポキシ基含有単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有単量体；N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミノメチロール基含有単量体；N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド、メチルアクリルアミドグリコレートメチルーエーテル等のアルキル化アミノメチルーエーテル基含有単量体；イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、 m -イソプロペニル α 、

α -ジメチルベンジルイソシアネート、イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとのハーフブロック体、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとのハーフブロック体、トルエンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとのハーフブロック体、イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとのハーフブロック体、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとのハーフブロック体、トルエンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとのハーフブロック体等のイソシアネート基含有単量体；4-(メタ)アクリロイルオキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-(メタ)アクリロイルオキシエチル-1,3-ジオキソラン-2-オン等のシクロカーボネート基含有単量体；アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート等のアセトアセトキシアルキル基含有単量体；アミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、メチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、エチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N-*t*-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-*t*-ブチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有単量体；無水マレイン酸等の酸無水物基含有単量体；(メタ)アクリル酸とエノ油脂肪酸グリシジルエステルとのエステル化合物、(メタ)アクリル酸と大豆油脂肪酸グリシジルエステルとのエステル化合物、(メタ)アクリル酸とサフラワー油脂肪酸グリシジルエステルとのエステル化合物、(メタ)アクリル酸とアマニ油脂肪酸グリシジルエステルとのエステル化合物、グリシジル(メタ)アクリレートとエノ油脂肪酸とのエステル化合物、グリシジル(メタ)アクリレートと大豆油脂肪酸とのエステル化合物、グリシジル(メタ)アクリレートとサフラワー油脂肪酸とのエステル化合物、グリシジル(メタ)アクリレートとアマニ油脂肪酸とのエステル化合物、メチルグリシジル(メタ)アクリレートとエノ油脂肪酸とのエステル化合物、メチルグリシジル(メタ)アクリレートと大豆油脂肪酸とのエステル化合物、メチルグリシジル(メタ)アクリレートとサフラワー油脂肪酸とのエステル化合物、メチルグリシジル(メタ)アクリレートとアマニ油脂肪酸とのエステル化合物等の炭素・炭素二重結合基含有単量体など。

【0086】これらは単独で、あるいは組合せて用いることができる。次に反応性官能基を有さない α 、 β -エチレン性不飽和単量体としては、反応性官能基を有さず、かつ上記式【I I I】で示される多環式(メタ)アクリレートと共重合可能であるものであれば、特に限定

されることなく用いられるが、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

【0087】メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*iso*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*iso*-ブチル(メタ)アクリレート、*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-ビニルトルエン、アクリロニトリルなど。

【0088】これらは単独で、あるいは組合せて用いることができる。本発明に係る塗料用樹脂組成物は、

(A) 上記のような式【I I I】で表される多環式(メタ)アクリレートから誘導される繰り返し単位と、

(B) 反応性官能基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体から誘導される繰り返し単位と、(C) 反応性官能基を有さない α 、 β -エチレン性不飽和単量体から誘導される繰り返し単位とからなる共重合体を含んでいるが、このような共重合体は、上記のような式【I I I】で表される多環式(メタ)アクリレートと、反応性官能基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体と、反応性官能基を有さない α 、 β -エチレン性不飽和単量体とを、ラジカル重合開始剤の存在下、公知のラジカル重合法、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法等により重合して製造することができる。

【0089】前記ラジカル重合開始剤としては、例えば有機過酸化物、アゾ化合物、無機過酸化物等を好ましく用いることができる。具体的には、例えばベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ターシャリーブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ターシャリーブチルペルオキシベンゾエート、ジクミルペルオキシド等のペルオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート等のアゾビス化合物、過硫酸カリウム等の無機過酸化物およびこれらの混合物を挙げることができる。

【0090】前記ラジカル重合開始剤は、重合方法、重合条件、共重合成分の種類等により異なるが、好ましくは全単量体100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いることが望ましく、また重合温度および重合時間も、使用する単量体の成分組成、反応性および重合開始剤の種類および使用量により異なるが、通常10～150℃にて1～100時間反応させることが望ましい。また得られる共重合体の分子量は、重合法により異なり、特に限定されるものではないが1,000～1,000,000であることが好ましい。

【0091】この共重合体においては、(a)多環式(メタ)アクリレートから誘導される繰り返し単位は、0.1～95重量%、好ましくは1～60重量%の量

で、(b) 反応性官能基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体から誘導される繰返し単位は、1~99重量%、好ましくは10~90重量%の量で、(c) 反応性官能基を有さない α 、 β -エチレン性不飽和単量体から誘導される繰返し単位は、1~99重量%、好ましくは10~90重量%の量で含まれることが望ましい。

【0092】また本発明において、前記共重合体は、そのまま塗料用樹脂組成物成分として用いることもできるが、さらに化学的修飾することにより導入された反応性官能基を有する共重合体として用いることもできる。具体的には、不飽和単量体1分子当たり2個以上の α 、 β -エチレン性不飽和基を含有する多官能単量体を併用して乳化重合させることにより、内部架橋させた有機微粒子として用いることもでき、これらはそのまま水系の塗料に使用したり、あるいは乳化重合体を有機溶媒系に転換した後、溶剤型塗料の成分として用いることもできる。また、共重合体は一般によく用いられる非水系分散重合法(NAD法)により有機微粒子化して用いることもできる。

【0093】本発明の塗料用樹脂組成物は、前記共重合体と反応し、架橋構造を形成する硬化剤を含有することができる。該硬化剤は、前記共重合体の有する架橋性官能基の種類により、以下のような化合物より選択することができる。すなわち、共重合体が水酸基および/またはカルボキシル基含有共重合体である場合の硬化剤としては、たとえばメラミン、尿素、グリコールウリルとホルムアルデヒドとの縮合化合物等のアミノ化合物等が挙げられ、具体的には、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサ n -ブトキシメチルメラミン、ヘキサ iso -ブトキシメチルメラミン、メトキシ-ブトキシ混合メラミン等の単該体メラミン-ホルムアルデヒド樹脂およびこれらの重縮合多該体等、さらにはイソシアネート化合物またはブロックイソシアネート化合物が挙げられる。具体的には、たとえば p -フェニレンジイソシアネート、 p -フェニルジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'- p -フェニレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイソシアネート、メチレンビス(フェニルイソシアネート)、リジンメチルエステルジイソシアネート、ビス(イソシアネートエチル)フマレート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、これらイソシアネート化合物のビュレットまたはイソシアヌレート体、これら化合物の活性水素含有化合物によるブロック体およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0094】共重合体がカルボキシル基含有化合物である場合の硬化剤としては、アジリジン化合物またはキレート形成性化合物等が挙げられる。共重合体が、オキシラン基および/またはシクロカーボネート基含有共重合体である場合の硬化剤としては、ポリアミン、ポリアミ

ド化合物等が挙げられる。具体的には、たとえばエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントラミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、4,9-ジオキサドデカン-1,12-ジアミン、4,7,10-トリオキサトリデカン-1,13-ジアミン、「ビス(3-アミノプロピル)ポリテトラヒドロフラン-750」、「同1100」、「同2100」、(商品名、BASF社製)、多価アルコールとアクリロニトリルとの反応生成物を還元して得られるポリアミン、前記ポリアミンとポリカルボン酸化合物との縮合反応により得られるポリアミド化合物等が挙げられる。

【0095】共重合体がオキシラン基および/または水酸基含有共重合体である場合の硬化剤としては、ポリカルボン酸および/または酸無水物が挙げられる。具体的には、たとえば無水フタル酸、インフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、フマル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ブタンテトラカルボン酸が挙げられる。

【0096】共重合体がカルボキシル基またはアミノ基含有共重合体である場合の硬化剤としては、ポリエポキシ化合物が挙げられる。具体的には、たとえば「エポミックR130」、「同R140」、「同R301」、「同R304」(三井石油化学工業株式会社製、商品名)「エピコート828」、「同834」、「同1001」、「同1004」(シェル化学(株)製、商品名)「エピクロン830」、「同840」、「同850」(大日本インキ化学工業(株)製、商品名)「エポトートYD-115」、「同YD-011」、「同YD-8124」、「同YDM-120」(東都化成(株)製、商品名)等が挙げられる。

【0097】本発明において、前記硬化剤の使用量は塗料組成物の用途により異なり、たとえば本発明の塗料用樹脂組成物を、熱硬化性塗料とする場合の共重合体および硬化剤の配合割合は、使用する単量体、硬化剤の種類および所望の用途に要求される物理性能、化学性能により異なり、たとえば共重合体と硬化剤の混合比は95:5~50:50の範囲であるのが好ましい。この際硬化剤の混合比が5未満の場合には、得られる塗膜の架橋密度が少なすぎ、硬度、耐薬品性、耐溶剤性が充分ではなく、一方、50を越える場合には、過度の架橋が起きるため塗膜が脆くなりすぎ実用的でない为好ましくない。また本発明の塗料用樹脂組成物の硬化に要する温度および時間は配合する共重合体と硬化剤との種類により異なるが、50℃~200℃で2分~1時間の範囲が一般的である。

【0098】また本発明に用いる共重合体がアミノメチ

ロール基または炭素・炭素二重結合含有共重合体である場合には、硬化剤は必要でなく、アミノメチロール基含有共重合体の場合自己硬化型となり、また炭素・炭素二重結合含有共重合体である場合には、常温乾燥により塗膜を架橋させることができる。

【0099】本発明の塗料用樹脂組成物は、着色顔料等を含まないクリアー塗料あるいは着色顔料、アルミニウム顔料等を含むエナメル塗料やメタリック塗料、さらには、使用する溶媒の種類および有無により、有機溶剤型塗料、水性塗料、粉体塗料のいずれの塗料形態とすることも可能である。さらに本発明の塗料組成物は必要に応じて、たとえば2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール置換体等の紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン等の抗酸化剤や光安定剤、シリコーン樹脂等の表面調整剤、硬化触媒、流動調整剤等、通常、塗料に用いられる各種添加剤を配合して用いることができる。また、本発明の塗料用樹脂組成物の製造方法、塗装方法および乾燥方法は、所要の用途に応じ、公知の技術を用いて行うことができる。

【0100】

【発明の効果】本発明に係る塗料用樹脂組成物を用いれば、特定の構造を有する環状オレフィンランダム共重合体上あるいはこの環状オレフィンランダム共重合体を含む環状オレフィンランダム共重合体組成物上に、密着性に優れるとともに外観にも優れた塗膜を、プライマーを用いなくとも形成することができる。特に塗料用樹脂組成物中の共重合体の多環式（メタ）アクリレートから誘導される繰返し単位が5重量%未満である場合でも、密着性および外観に優れた塗膜を形成することができる。

【0101】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお例中、部は重量部、%は重量%である。

【0102】

【実施例1】

（重合体組成物の調製）¹³C-NMRで測定したエチレン含量62モル%、MFR₂₆₀℃7.8g/10分、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ 0.61dl/g、軟化温度（TMA）147℃、Tg136℃のエチレンと、1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン（以下DMONと略す）とのランダム共重合体のペレット4Kgと、エチレン・プロピレンランダム共重合体（エチレン含量80モル%、Tg-54℃、MFR₂₃₀℃0.7g/10分、 $[\eta]$ 2.2dl/g）のペレット0.7Kgとを充分混合した後、二軸押出機（池貝鉄工（株）製、PCM45）によりシリンダー温度230℃で熔融ブレンドし、ペレタイザーにてペレット化した。得られたペレット1Kgに対し、日本油脂（株）製パーヘキシン25B（商標）を1g、ジビニ

ルベンゼンを3gの割合で添加し、充分混合した。この混合物を前記の二軸押出機（シリンダー温度230℃）を用いて熔融状態で反応させ、ペレタイザーにてペレット化した。

【0103】上記のようにして得られた反応生成物に、エチレン・4-メチルペンテン-1共重合体（MFR₂₃₀℃=18g/10分、結晶化度=50%、密度0.92、弾性率=3000Kg/cm²）のペレット0.47Kgを充分混合した後、前述の二軸押出機（シリンダー温度230℃）を用いて熔融混練し、ペレタイザーにてペレット化した。得られたペレットを用いて試験片を作成した。

（塗料樹脂組成物の調製）攪拌装置、温度計、還流冷却器、ガス導入管および滴下ローートを備えたフラスコに酢酸n-ブチルを149部仕込み、窒素ガス中125℃に昇温した後、テトラシクロ[4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}]ドデシル-3-アクリレート（TD-A）4部、メチルメタアクリレート81g、アクリル酸2.3部、 ϵ -ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート（パーブチルO）1.0部からなる混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後125℃、30分間攪拌した後パーブチルOを0.1g添加し、さらに2時間反応させた。

【0104】次いで反応溶液を100℃まで冷却した後、脂肪酸誘導体12.7部、ハイドロキノン0.25部、テトラブチルアンモニウム0.10部からなる混合物を添加し、125℃まで加熱攪拌した。その後125℃で溶液の酸価が1以下になるまで反応させた。

【0105】このようにして得られた共重合体溶液125部と二酸化チタン40部、キシレン30部、酢酸n-ブチル20部、レベリング剤1.0部をペイントシェイカーに仕込み、粒度が10 μ m以下になるまで分散させた。

【0106】上記塗料にシンナー（キシレン/トルエン/エチルベンゼン=1/1/1重量比）で塗装粘度（フオードカップNo.4、20℃で18秒）に希釈して、一液型アクリル塗料組成物を調製した。

（塗膜の作成および性能評価）上述した樹脂組成物の試験片上に、エアスプレーで上記の塗料組成物をプライマーなしで塗装（膜厚20 μ m）し、室温で5分間放置した後、60℃、30分間エアークリーン中で焼き付けた。

【0107】試験片上に形成された塗膜を、下記のようにして評価した。結果を第1表に示す。

【0108】

【比較例1～2】市販の一液型アクリル系塗料組成物を用いて、実施例1と同様にして試験片上に塗膜を形成して、実施例1と同様にして評価した。

【0109】結果を第1表に示す。

【0110】

【表1】

第1表

	実施例1	市販品1	市販品2
初期密着性	○	△	×
耐湿性	○	×	×
耐温水性	○	×	×
耐摩耗性	○	○	○
耐候性	○	○	○

○：密着性良好

△：密着不足

×：全面剥離

初期密着性：塗装後2時間放置して基盤目試験（1mm中正方基盤目、テープ剥離）を行った。

耐湿性：50℃、95%相対湿度の恒温恒湿槽中に240hr放置し、取り出し後1日風乾したのち基盤目試験を行った。

耐温水性：40℃の温水中に240hr浸漬し、1日風乾した後、基盤目試験を行った。

市販品1：一液型アクリル塗料「プラネットPPH-3」（商品名 P P用、オリジン電気（株）製）

市販品2：一液型アクリル塗料「レクラック34M」（商品名 P P用、藤倉化成（株）製）

【0111】

【実施例2】変性環状オレフィン付加重合体である無水マレイン酸変性樹脂を下記の方法にて調製した。

【0112】実施例1で用いたエチレンとDMONとのランダム共重合体のペレット5Kgに、アセトン25gに溶解させた無水マレイン酸5g、有機過酸化化物（日本油脂（株）製、パーヘキシン25B、商標）0.3gを加え充分混合した後、二軸押出機（池貝鉄工（株）製、PCM45）によりシリンダー温度250℃で熔融下反応を行い、ペレタイザーにてペレット化した。得られた無水マレイン酸変性樹脂の無水マレイン酸含有量は0.07重量%（酸無水基含有量として0.05重量%）であった。

【0113】次にポリアミド樹脂（東レ（株）製、6ナイロンCM1017、商標）のペレット2.0Kgおよび前記の方法で調製した無水マレイン酸変性樹脂のペレット2.0Kgを充分混合した後、二軸押出機（前記と同じ）によりシリンダー温度250℃で熔融ブレンドし、ペレタイザーにてペレット化した。

【0114】得られたペレットを用いて前記の方法により試験片を作成した。

（塗料樹脂組成物の調製）実施例1において、攪拌装置、温度計、還流冷却器、ガス導入管および滴下ロートを備えたフラスコにキシレンを70部仕込み、窒素ガス中140℃に昇温した後、テトラシクロ[4, 4, 0,

1^{2,5}, 1^{7,10}]ドデシル-3-アクリレート（TD-A）19部、メチルメタアクリレート31部、アクリル酸1.4部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート13部、n-ブチルメタクリレート12.4部、2-ヒドロキシエチルアクリレート23部、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート（パーブチルO）5.5部からなる混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後140℃、30分間攪拌した後パーブチルOを0.2部添加し、さらに2時間反応させた以外は実施例1と同様にして共重合体溶液を得た。

【0115】得られた共重合体液83部と二酸化チタン48部、キシレン5部、酢酸n-ブチル2部、レベリング剤0.7部をペイントシェイカーに仕込み、粒度が10μm以下になるまで分散させた。

【0116】上記塗料140部に硬化剤としてイソシアネート化合物「コロネートEH」（商品名、日本ポリウレタン工業（株）製）を10部加え、シンナー（キシレン/トルエン/エチルベンゼン=1/1/1重量比）で塗装粘度（フォードカップNo.4、20℃で18秒）に希釈して、2液型アクリルウレタン塗料組成物を調製した。

（塗膜の作成および性能評価）上述した樹脂組成物の試験片上に、エアスプレーで上記の塗料組成物をプライマーなしで塗装（膜厚20μm）し、室温で10分間放置した後、80℃、30分間エアークーブン中で焼き付けた。

【0117】試験片上に形成された塗膜を、下記のようにして評価した。結果を第2表に示す。

【0118】

【比較例1～2】市販の2液型アクリルウレタン系塗料組成物を用いて、実施例2と同様にして試験片上に塗膜を形成して、実施例1と同様にして評価した。

【0119】結果を第2表に示す。

【0120】

【表2】

第2表

	実施例1	市販品3	市販品4
外観	○	△	△
初期密着性	○	△	△
耐湿性	○	×	×
耐温水性	○	×	×

耐摩耗性

○

○

○

耐候性

○

○

○

市販品 3 : 2 液型アクリルウレタン塗料「レクラック 4
40H」(商品名、藤倉化成(株)製)

市販品 4 : 2 液型アクリルウレタン塗料「プラネット P
H-2」(商品名、オリジン電気(株)製)

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// C 0 8 L 23/18

L C Z

7107-4 J